

# VU Research Portal

## Extreme ultraviolet laser excitation of molecular nitrogen: Perturbations and predissociation

Sprengers, J.P.

2006

### **document version**

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication in VU Research Portal](#)

### **citation for published version (APA)**

Sprengers, J. P. (2006). *Extreme ultraviolet laser excitation of molecular nitrogen: Perturbations and predissociation*. [PhD-Thesis - Research and graduation internal, Vrije Universiteit Amsterdam].

### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

### **Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

### **E-mail address:**

[vuresearchportal.ub@vu.nl](mailto:vuresearchportal.ub@vu.nl)

# Samenvatting

De samenvatting van dit proefschrift met de titel “Extreem ultraviolet laser excitatie van molekulaire stikstof: storingen en predissociatie” is niet een directe vertaling van de summary in de Engelse taal. Terwijl in de summary uitgebreid wordt ingegaan op specifieke metingen, heb ik getracht om de Nederlandstalige samenvatting enigszins te populariseren.

In dit proefschrift wordt het stikstof molecuul ( $N_2$ ) bestudeerd met de hulp van laser opstellingen. Onderzoek naar  $N_2$  is van atmosferisch belang. De aardse atmosfeer bestaat hoofdzakelijk uit  $N_2$  (78 %) en molekulaire zuurstof ( $O_2$ , 21 %).  $N_2$  speelt een aanzienlijke rol in een aantal processen in de aardse atmosfeer. Door de overvloed aan  $N_2$ , domineert dit molecuul bijvoorbeeld de Rayleigh verstrooiing van het zonlicht. Aangezien blauw licht meer verstrooid wordt dan rood licht, heeft de lucht een blauwe kleur.

Verder absorbeert  $N_2$  nagenoeg geen zonlicht in het zichtbare en het ultraviolette (UV) deel van het spectrum. En dat is maar goed ook, anders zou er geen zonlicht op het aardse oppervlak vallen. Ozon ( $O_3$ ) absorbeert de schadelijke UV straling. Straling met een nog kortere golflengte dan UV noemen we extreme Ultraviolette straling (XUV) en nu blijkt dat voornamelijk  $N_2$  deze energetische straling absorbeert in de aardse atmosfeer zodat de straling de oppervlakte niet bereikt. Tijdens dit proces wordt een elektron in een hogere baan van het  $N_2$  molecuul gebracht, de toestand van het molecuul verandert en het molecuul belandt in een aangeslagen toestand. Deze toestanden hebben bepaalde symmetrie eigenschappen en alleen overgangen tussen toestanden met bepaalde symmetrieën zijn toegestaan. Voor één-foton (straling) overgangen in  $N_2$  vanaf de grond toestand (singlet *gerade* symmetrie) geldt dat alleen toestanden met singlet *ungerade* symmetrie aangeslagen kunnen worden. *Gerade* en *ungerade* geven bepaalde kenmerken aan van inversie-symmetrie van het molecuul en singlet betekent dat alle elektronen gepaard zijn. Om deze singlet *ungerade* toestanden te bereiken zijn energetische XUV fotonen nodig, de lagere aangeslagen toestanden van  $N_2$  hebben andere symmetrieën en zijn dus niet toegestaan voor één-foton overgangen vanaf de grond toestand.

De aangeslagen toestanden in  $N_2$  met singlet *ungerade* symmetrie hebben sterke interacties met elkaar. Door deze storingen schuiven de toestanden op in energie en is de structuur van de toestanden hoogst onregelmatig. Verschillende soorten storingen treden op en hierdoor is het XUV absorptiespectrum van  $N_2$  zeer gecompliceerd, waaronder ook onregelmatigheden in de overgangsterkten. Nadat de molekulen aangeslagen zijn kunnen ze vervallen naar lagere toestanden door een foton uit te zenden, ionisatie kan optreden, maar veel toestanden blijken echter na een zeer korte tijd uit elkaar te vallen waardoor N atomen ontstaan. Veel toestanden van

$N_2$  zijn predissociatief, d.w.z. het zijn gebonden toestanden maar door storingen (interacties) met andere (pre-)dissociatieve toestanden krijgen ze een kans om uit een te vallen. Deze predissociatieve toestanden hebben een bepaalde levensduur en hebben een duidelijke structuur. Als een molecuul zich echter in een dissociatieve toestand bevindt dan valt het molecuul direct uit elkaar en zo'n toestand heeft geen structuur. Voor deze singlet toestanden in  $N_2$  blijkt dat de interactie met een aantal (pre-)dissociatieve triplet *ungerade* toestanden verantwoordelijk is voor de predissociatie. De triplet eigenschap betekent dat niet alle electronen in het molecuul gepaard zijn. In de aardse atmosfeer blijkt dat predissociatie van  $N_2$  één van de belangrijkste bronnen van N atomen is. Voor atmosfeer modellen is het belangrijk om te weten te komen wat de competitie tussen deze verschillende vervalkanalen is. Zendt het molecuul straling uit of krijgt het daar de kans niet toe omdat het molecuul al voortijdig predissocieert? De voornaamste doelen van dit proefschrift zijn het ophelderen van de complexe structuur van de singlet *ungerade* toestanden, waaronder alle storingen en het onderzoeken van de predissociatie effecten van deze toestanden.

Het laser centrum van de Vrije Universiteit beschikt over een heel smalbandige gepulste XUV laser [pulsduur 5 ns (0.000000005 seconden)]. Door niet-lineaire processen toe te passen op de laser straal van een kleurstoflaser wordt XUV straling geproduceerd en dit systeem is ideaal om experimenten aan  $N_2$  mee uit te voeren. De XUV laser straal wordt gekruist met een bundel van  $N_2$  molekulen, waardoor de molekulen de XUV straling kunnen absorberen. De absorptie wordt waargenomen doordat toegevoegde UV straling de aangeslagen toestanden ioniseert, waardoor  $N_2^+$  ionen ontstaan die gedetecteerd kunnen worden. Door de golflengte (de kleur) van de laser te veranderen kan een groot deel van het XUV spectrum gemeten worden. Verder worden verschillende isotopen van  $N_2$  onderzocht. Isotopen zijn atomen van hetzelfde element maar met een verschillende samenstelling. Het is interessant om te onderzoeken of er isotoop afhankelijkheden zijn in de structuur, de storingen en de predissociatie effecten.

Het opgenomen complexe spectrum wordt zorgvuldig geanalyseerd, waaronder de opheldering van de storingen tussen de aangeslagen toestanden en isotoop afhankelijkheden. Veel toestanden van  $N_2$  zijn bovendien breder in energie dan de bandbreedte van de XUV laser. Door de predissociatie hebben deze toestanden een korte levensduur, in het picoseconde bereik (1 ps = 0.000000000001 s), en vanwege het Heisenberg onzekerheids principe hebben deze toestanden dan een grotere onzekerheid in energie. Dit wordt levensduurverbreding genoemd. Door deze verbreding nauwkeurig te bepalen voor de verschillende toestanden van  $N_2$  kunnen van deze toestanden de levensduur bepaald worden, wat informatie geeft over hun predissociatie eigenschappen. Het blijkt dat de levensduur sterk varieert voor de verschillende toestanden en door de experimenten voor verschillende isotopen van  $N_2$  uit te voeren, blijkt bovendien dat de levensduur van de toestanden afhankelijk is van de isotoop.

Levensduur metingen werden ook uitgevoerd met de picoseconde XUV laser in Lund, Zweden. Door de UV pulsen (dat de aangeslagen singlet toestanden ioniseert) ten opzichte van de XUV pulsen te vertragen kunnen vervalsprocessen gemeten worden (door het meten van de  $N_2^+$  ionen), waaruit de levensduur van de toestand bepaald kan worden. De technieken in Amsterdam en Lund zijn aanvullend en van veel toestanden van  $N_2$  is zo de levensduur bepaald.

Nu weer terug naar het XUV spectrum opgenomen in Amsterdam. De overgangen van de grond toestand naar triplet *ungerade* toestanden zijn niet toegestaan, maar omdat sommige daarvan een storing hebben met een singlet toestand, krijgen sommige van de triplet toestanden wat singlet karakter, waardoor de overgangen zwak waarneembaar zijn. Een aantal triplet toestanden zijn daarom waarneembaar in het XUV absorptie spectrum en worden ook uitvoerig bestudeerd, voornamelijk omdat deze triplet toestanden verantwoordelijk zijn voor de predissociatie van de singlet toestanden.

Met behulp van alle bovengenoemde verkregen informatie: structuur, storingen en levensduren van de singlet toestanden en triplet toestanden is een model ontwikkeld dat de predissociatie van een bepaalde groep singlet toestanden verklaard. Het blijkt dat voor deze groep singlet toestanden dit proces beheerst wordt door de interactie met een aantal (pre-)dissociatieve triplet toestanden, waardoor de singlet toestanden een kans krijgen om uit elkaar te vallen. De opheldering van de structuur, storingen en predissociatie effecten in het XUV absorptie spectrum van  $N_2$  is belangrijk voor het begrijpen van stralings en chemische processen in de aardse atmosfeer. De atmosferen van Titan and Triton, manen van respectievelijk Saturnus en Neptunus, bestaan ook grotendeels uit  $N_2$  en de verkregen resultaten van dit proefschrift zullen ook voor het begrijpen van die planetaire atmosferen zeer waardevol zijn. Met behulp van het Cassini-Huygens ruimtevaartuig, dat op dit moment Saturnus and Titan onderzoekt, zal namelijk ook Titan's  $N_2$ -rijke atmosfeer bestudereerd worden en de resultaten van dit proefschrift zijn hierbij van groot belang voor het onderzoek naar de stralings, predissociatie en scheikundige processen in Titan's atmosfeer.

Ten slotte nog iets heel anders. Door  $N_2$  molekulen uit elkaar te laten vallen met een ontlading, hebben we N atomen geproduceerd en hebben we op een soortgelijke manier als voor  $N_2$ , een aantal absorpties van N atomen met de XUV laser gemeten. Een nauwkeurige bepaling van deze N atoom absorpties is van belang om vast te stellen of bepaalde fundamentele natuurconstanten eigenlijk wel constant zijn in de tijd. Deze constanten zijn de basis van de huidige natuurkunde en eventuele tijdsvariaties van deze constanten zullen van grote invloed zijn op ons beeld van de natuurkunde. Onderzoek hieraan wordt gedaan door nu gemeten absorpties in bijvoorbeeld ons laser centrum met hele oude absorpties te vergelijken, die uit het licht van sterren en quasars, dat nu pas de aarde bereikt, opgespoord kunnen worden. Sommige van de absorpties waargenomen in de extreem oude astrofysische objecten zijn wel 12 miljard jaar oud. Door de nu gemeten en de oude absorpties

te vergelijken kan bepaald worden of de structuur van de atomen en molekulen veranderd is, wat een verandering in de tijd van enkele natuurconstanten zou betekenen. Dit onderzoek staat echter nog in de kinderschoenen en er kan nog geen conclusie gemaakt worden of er een tijdsvariatie bestaat van de natuurconstanten.